

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/25306 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/67, (DE). SCHWALM, Reinhold [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, 67157 Wachenheim (DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Pfannenstiel 68, 55270 Ober-Olm (DE). BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstr. 64, 67069 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09627

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. Oktober 2000 (02.10.2000) (74) Anwalt: FITZNER, MÜNCH & JUNGBLUT; Kaiserwerther Strasse 74, 40878 Ratingen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 47 522.9 2. Oktober 1999 (02.10.1999) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58, 67251 Freinsheim

Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERIZABLE SOLID ALIPHATIC POLYURETHANES WHICH CONTAIN OLEFINICALLY UNSATURATED DOUBLE BONDS AND WHICH ARE BASED ON LINEAR DIISOCYANATES, AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE OLEFINISCH UNGESÄTTIGTE DOPPELBindungen ENTHALTENDE FESTE ALIPHATISCHE POLYURETHANE AUF DER BASIS LINEARER DIISOCYANATE UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a polymerizable solid aliphatic polyurethane which contains olefinically unsaturated double bonds and which has a very narrow melting range at temperatures between 40 and 200 °C. The inventive polyurethane can be produced from: A) at least one linear aliphatic diisocyanate; B) at least one aliphatic compound with at least two isocyanate-reactive functional groups and/or water, and; C) at least one olefinically unsaturated compound with an isocyanate-reactive functional group. The invention also relates to the use of the inventive polyurethane as a coating powder or for producing coating powders.

(57) Zusammenfassung: Polymerisierbares olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltendes festes aliphatisches Polyurethan mit einem sehr engen Schmelzintervall im Temperaturbereich von 40 bis 200 °C, herstellbar aus A) mindestens einem linearen aliphatischen Diisocyanat, B) mindestens einer aliphatischen Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und/oder Wasser und C) mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe, sowie seine Verwendung als Pulverlack oder zur Herstellung von Pulverlacken.

WO 01/25306 A1

**Polymerisierbare olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltende feste aliphatische Polyurethane auf der Basis linearer Diisocyanate und ihre Verwendung**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue polymerisierbare olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltende feste aliphatische Polyurethane auf der Basis linearer Diisocyanate. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen aliphatischen Polyurethane als neue Pulverlacke oder zur Herstellung von neuen Pulverlacken. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende  
10 10 Erfindung die Verwendung der neuen Pulverlacke zur Herstellung von Beschichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-24 36 186 ist ein Polyurethan bekannt, das aus Toluylendiisocyanat, einem aromatischen, nicht linearen Diisocyanat, 2-  
15 Hydroxyethylmethacrylat und Trimethylolpropan im molaren Verhältnis von 3 : 3 : 1 hergestellt wird. Das Polyurethan weist einen Schmelzpunkt von etwa 65°C und einen Gehalt an polymerisierbaren Doppelbindungen von 2,9 Doppelbindungen pro 1.000 Molekulargewicht auf. Es kann als solches als ein mit  
20 aktinischer Strahlung härtbarer Pulverlack verwendet werden. Bedingt durch seinen Gehalt an aromatischen Strukturen sind die hieraus hergestellten Beschichtungen nicht witterungsstabil, sondern neigen unter dem Einfluß von Sonnenlicht zur Vergilbung.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 410 242 sind Polyurethane  
25 bekannt, die (Meth)acryloylgruppen in einer Menge, entsprechend 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan, an  $=C=C=$  (Molekulargewicht 24), enthalten. Diese bekannten Polyurethane weisen nicht näher spezifizierte Schmelzpunkte oder Schmelzintervalle im Temperaturbereich von 50 bis 180°C auf. Für ihre Herstellung werden Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan,  
30 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen technische Gemische mit 2,4-Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls den höheren Homologen dieser

Diisocyanate, 2,4-Diisocyanatoluol und dessen technische Gemische mit 2,6-Diisocyanatoluol (Toluylendiisocyanat) sowie Biuret-, Isocyanurat- oder Urethan-modifizierte Polyisocyanate auf Basis dieser einfachen Polyisocyanate verwendet. Hinsichtlich der Polyurethane auf der Basis aromatischer

5 Polyisocyanate gilt das vorstehend Gesagte. Ansonsten ist es schwierig, auf der Basis dieser Polyisocyanate Polyurethane herzustellen, die ein besonders enges Schmelzintervall oder gar einen definierten Schmelzpunkt aufweisen. Insbesondere führt die Verwendung von Polyisocyanaten mit einer mittleren Funktionalität  $>2$  zu Polyurethanen einer unerwünscht breiten

10 Molekulargewichtsverteilung, so daß sie in Einkomponenten-Pulverlacken nur bedingt verwendbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue polymerisierbare olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltende feste Polyurethane zu finden, die die

15 Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern im Temperaturbereich von 40 bis 200°C ein sehr enges Schmelzintervall besitzen und als Pulverlacke oder zur Herstellung von Pulverlacken verwendet werden können, die witterungsstabile und nicht vergilbende Beschichtungen liefern.

20 Demgemäß wurde das neue polymerisierbare olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltende feste aliphatische Polyurethan mit einem sehr engen Schmelzintervall im Temperaturbereich von 40 bis 200°C gefunden, das aus

25 A) mindestens einem linearen aliphatischen Diisocyanat,

B) mindestens einer aliphatischen Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und/oder Wasser und

30 C) mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe

herstellbar ist.

Im folgenden wird das neue polymerisierbare olefinisch ungesättigte  
5 Doppelbindungen enthaltende feste aliphatische Polyurethan als  
„erfindungsgemäßes Polyurethan“ bezeichnet.

Außerdem wurde der neue thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare  
Pulverlack gefunden, der mindestens ein erfindungsgemäßes Polyurethan enthält  
10 oder hieraus besteht und der im folgenden als „erfindungsgemäßer Pulverlack“  
bezeichnet wird.

Des weiteren wurden neue Beschichtungen für grundierte oder ungrundierte  
Substrate gefunden, die aus dem erfindungsgemäßen Pulverlack hergestellt  
15 werden und die im folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungen“ bezeichnet  
werden.

Nicht zuletzt wurden grundierte oder ungrundierte Substrate gefunden, die  
mindestens eine erfindungsgemäße Beschichtung aufweisen und im folgenden als  
20 „erfindungsgemäße Substrate“ bezeichnet werden.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der nachfolgenden  
Beschreibung hervor.

25 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den  
Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung  
zugrunde liegt, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polyurethane gelöst werden  
konnte. Insbesondere überraschte, daß die erfindungsgemäßen Polyurethane sehr  
30 enge Schmelzintervalle oder sogar scharfe Schmelzpunkte aufweisen und daher  
für die Herstellung von Pulverlacken besonders gut geeignet sind. Des weiteren  
überraschte, daß die erfindungsgemäßen Pulverlacke in einfacher Weise

hergestellt, appliziert und gehärtet werden können und daß die hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen nicht nur witterungsstabil und vergilbungsfrei sind, sondern auch einen hervorragenden Verlauf und hervorragende optische Eigenschaften aufweisen.

5

Das erfindungsgemäße Polyurethan weist in dem Temperaturbereich von 40 bis 200°C, insbesondere 60 bis 185°C ein sehr enge Schmelzintervall auf. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Schmelzintervall ein Temperaturbereich zu verstehen, bei dessen niedrigster Temperatur das erfindungsgemäße Polyurethan zu schmelzen beginnt und bei dessen höchster Temperatur das erfindungsgemäße Polyurethan ganz geschmolzen ist. Vorzugsweise hat dieses Schmelzintervall eine Breite von 0,5 bis 10°C, insbesondere 1 bis 6°C. Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Polyurethane weisen einen scharfen Schmelzpunkt auf, der in dem vorstehend angegebenen Temperaturbereich liegt.

Das erfindungsgemäße Polyurethan enthält terminale und/oder laterale olefinisch ungesättigte Doppelbindungen. Hierbei sind terminale olefinisch ungesättigte Doppelbindungen von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

20

Die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen können in den unterschiedlichsten organischen Gruppen vorliegen. Wesentlich ist, daß die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen so reaktiv sind, daß sie polymerisierbar sind. Beispiele geeigneter organischer Gruppen, die olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, sind(Meth)acrylat-, Vinylether-, Vinylester-, Allyl-, Allylether- und/oder Allylestergruppen, bevorzugt Methacrylat- und/oder Acrylatgruppen. Von diesen bieten die Acrylatgruppen besondere Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

30 Das erfindungsgemäße Polyurethan ist herstellbar aus mindestens einem linearen aliphatischen Diisocyanat A). Gut geeignete erfindungsgemäß zu verwendende

lineare aliphatische Diisocyanate A) weisen eine unverzweigte lineare Kohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit einer geradzahligen Anzahl von Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Ring mit einer geradzahligen Anzahl von Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte

5 lineare Kohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mindestens einen cycloaliphatischen Ring mit einer geradzahligen Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält, auf. Hierbei befindet sich an jedem Ende der Kohlenstoffkette oder an den beiden Kohlenstoffatomen des cycloaliphatischen Rings, die in Parastellung einander gegenüberstehen, eine Isocyanatgruppe.

10

Beispiele geeigneter unverzweigter linearer Kohlenstoffketten leiten sich ab von den Alkanen Ethan, Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan, Pentadecan, Hexadecan, Heptadecan, Octadecan, Nonadecan und Eicosan, insbesondere Butan, Hexan, Octan, Decan,

15 Dodecan und Tetradecan.

Beispiele geeigneter cycloaliphatischer Ringe leiten sich ab von den Cycloalkanen Cyclobutan, Cyclohexan und Cyclooctan, insbesondere Cyclohexan.

20 Beispiele geeigneter unverzweigter linearer Kohlenstoffketten, die mindestens einen geradzahligen cycloaliphatischen Ring enthalten, leiten sich ab von den alkylsubstituierten Cycloalkanen 1,3-Dimethylcyclobutan, 1,4-Dimethylcyclohexan, 1-Methyl-4-ethylcyclohexan, 1,4-Diethylcyclohexan, 1,4-Dipropylcyclohexan, 1-Ethyl-4-propylcyclohexan, 1,4-Di-n-butylcyclohexan, 1,5-Dimethylcyclooctan und 1,5-Diethylcyclooctan, insbesondere 1,4-Dimethylcyclohexan.

25

Beispiele besonders gut geeigneter Diisocyanate A) sind Tetramethylendiisocyanat-(1,4), Hexamethylendiisocyanat-(1,6), Octan-1,8-diyl-diisocyanat, Decan-1,10-diyl-diisocyanat, Dodecan-1,12-diyl-diisocyanat,

Tetradecan-1,14-diyl-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diyl-diisocyanat oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan.

Weitere Beispiele besonders gut geeigneter Diisocyanate A) sind lineare oligomere oder polymere Diisocyanate A), die erhältlich sind durch die Umsetzung mindestens eines der vorstehend beschriebenen monomeren Diisocyanate A) mit mindestens einer der nachstehend beschriebenen, mindestens zwei isocyanatreaktive funktionelle Gruppen enthaltenden Verbindung B). Hierbei werden die molaren Verhältnisse bekanntermaßen derart gewählt, daß mit Isocyanatgruppen terminierte Urethanpräpolymere resultieren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter oligomeren Diisocyanaten A) Urethanpräpolymere verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter polymeren Diisocyanaten A) Urethanpräpolymere verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

Das weitere wesentliche Ausgangsprodukt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane ist mindestens eine aliphatische Verbindung B) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen.

Anstelle dieser Verbindung B) oder zusätzlich zu diesen kann auch Wasser verwendet werden, welches bekanntermaßen mit zwei Isocyanatgruppen unter Abspaltung von Kohlendioxid zu einer Harnstoffgruppe reagiert.

Die Verbindung B) ist linear oder verzweigt.

Die aliphatische Verbindung B) enthält zwei, drei oder vier isocyanatreaktive funktionelle Gruppen. In ganz speziellen Fällen können auch mehr als vier, beispielsweise fünf oder sechs isocyanatreaktive funktionelle Gruppen angewandt werden. Erfnungsgemäß ist es von Vorteil zwei oder drei, insbesondere aber 5 zwei, dieser funktionellen Gruppen anzuwenden.

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Aminogruppen, Thiolgruppen und Hydroxylgruppen. Die Verbindung B) enthält hierbei entweder Aminogruppen, Thiolgruppen oder Hydroxylgruppen oder 10 Kombinationen dieser Gruppen, beispielsweise Aminogruppen und Thiolgruppen, Aminogruppen und Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und Hydroxylgruppen oder Aminogruppen, Thiolgruppen und Hydroxylgruppen. Erfnungsgemäß ist es von Vorteil, Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen, insbesondere aber Hydroxylgruppen, zu verwenden.

15 Demnach handelt es sich bei den bevorzugten Verbindungen B) um lineare oder verzweigte Diamine, Triamine, Aminoalkohole mit zwei Aminogruppen und einer Hydroxylgruppe, mit einer Aminogruppe und zwei Hydroxylgruppen, mit einer tertiären Aminogruppe und drei Hydroxylgruppen oder mit einer Aminogruppe 20 und einer Hydroxylgruppe oder Diole, Triole, Tetrole oder Zuckeralkohole, insbesondere solche mit einem Molekulargewicht von 62 bis 200 Dalton.

Beispiele geeigneter Diamine B) sind Ethyleniamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin oder Hexamethylendiamin.

25 Beispiele geeigneter Triamine B) sind Diethylentriamin oder Ethylenpropylentriamin.

Die Diamine und Triamine B) werden vorzugsweise nicht als die alleinigen 30 Verbindungen B) verwendet, sondern in Kombination mit den Aminoalkoholen und Polyolen B).

Beispiele geeigneter Aminoalkohole B) mit zwei Aminogruppen und einer Hydroxylgruppe sind 2-Hydroxytrimethylendiamin oder 2-Hydroxytetramethylendiamin.

5

Beispiele geeigneter Aminoalkohole B) mit einer Aminogruppe und zwei Hydroxylgruppen sind Diethanolamin oder Dipropanolamin.

Beispiele geeigneter Aminoalkohole B) mit einer tertiären Aminogruppe und drei Hydroxylgruppen sind Triethanolamin oder Tripropanolamin.

Beispiele geeigneter Aminoalkohole B) mit einer Aminogruppe und einer Hydroxylgruppe sind Ethanolamin oder Propanolamin.

15 Beispiele geeigneter unverzweigter Diole B) sind niedermolekulare Diole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol oder Dibutylenglykol.

20 Beispiel geeigneter oligomerer oder polymerer Diole B) sind Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Poly(co-ethylen-co-propylenglykol) oder Tetrahydrofuran eines zahlenmittleren Molekulargewichts von mehr als 500 Dalton, insbesondere solche mit einer engen Molekulargewichtsverteilung, die auch als Polyetherdiole bezeichnet werden.

25

Weitere Beispiele geeigneter oligomerer oder polymerer Diole B) sind lineare aliphatische Polyesterpolyole.

30 Bekanntermaßen sind lineare aliphatische Polyesterpolyole B) erhältlich durch Umsetzung von linearen aliphatischen Dicarbonsäuren sowie gegebenenfalls Tri- oder Tetracarbonsäuren und Monocarbonsäuren in untergeordneten Mengen oder

der veresterungsfähigen Derivate dieser Carbonsäuren, wie die Anhydride – sofern existent – oder die Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester, mit Diolen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die einerseits kein Gelieren der Polyester (Tri- oder 5 Tetracarbonsäuren) bewirken und andererseits die Polykondensation nicht zu früh abbrechen (Monocarbonsäuren).

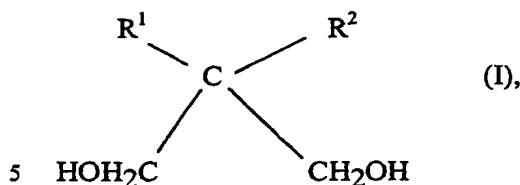
Beispiele geeigneter linearer aliphatischer Dicarbonsäuren sind 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Malonsäure, 10 Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure oder Dodecandicarbonsäure.

Beispiele geeigneter Tricarbonsäuren oder Tetracarbonsäuren sind 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure oder 1,2,4,5-Cyclohexantetracarbonsäure.

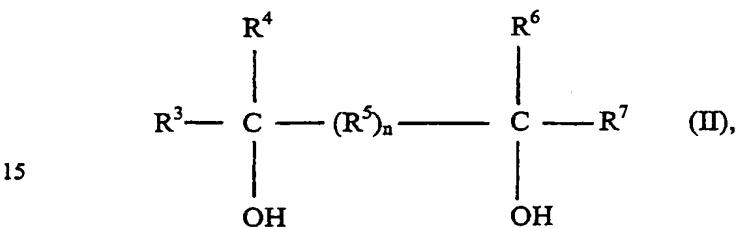
15 Beispiele geeigneter Monocarbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure.

Beispiele geeigneter linearer aliphatischer Diole für die Herstellung der linearen 20 Polyesterdiole B) sind die vorstehend beschriebenen Diole B).

Beispiele geeigneter verzweigter aliphatischer Diole für die Herstellung der linearen Polyesterdiole B) sind Neopentylglykol, die stellungsisomeren Diethyloctandiole oder Diole der Formel I oder II:



in der  $R^1$  und  $R^2$  jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkyrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß  $R^1$  und/oder  $R^2$  nicht Methyl sein darf;



in der R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen Cycloalkylrest stehen und R<sup>5</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder einen ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Als Diole I der allgemeinen Formel I sind alle Propandiole der Formel geeignet, bei denen entweder  $R^1$  oder  $R^2$  oder  $R^1$  und  $R^2$  nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3.

Als Diole II der allgemeinen Formel II können beispielsweise 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5 oder 2,4-Dimethylpentandiol-2,4 eingesetzt werden.

5 Die verzweigten aliphatischen Diole können auch als solche als Diole B) verwendet werden. In beiden Anwendungszwecken werden sie vorteilhafterweise nicht als die alleinigen Diole, sondern im Gemisch mit linearen aliphatischen Verbindungen B) verwendet. Bevorzugt liegen dann letztere im Überschuß, d. h. zu mehr als 50 Mol-% in dem Gemisch aus Verbindungen B) vor.

10

Die Herstellung der linearen aliphatischen Polyesterdiole B) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Polyesterchemie vorzugsweise in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel. Als Schleppmittel 15 werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter oligomere oder polymerer linearer aliphatischer 20 Polyesterdiole B) sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel -(-CO-(CHR<sup>8</sup>)<sub>m</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R<sup>8</sup> = Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. 25 Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole B) dieser Art wird das unsubstituierte ###-Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R<sup>8</sup>-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan 5 gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylen diamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ###-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

10

Beispiele für gut geeignete lineare aliphatische Polyesterdiole B) der vorstehend beschriebenen Art sind die Polycaprolactondiole, die unter der Marke CAPA® der Firma Solvay Interrox vertrieben werden.

15

Beispiele geeigneter Triole B) sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

Beispiele geeigneter Tetrole B) sind Pentaerythrit oder Homopentaerythrit.

20

Beispiele geeigneter höher funktioneller Polyole B) sind Zuckerkohole wie Threit, Erythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit oder Dulcit.

All die vorstehend beschriebenen Verbindungen B) können, wie vorstehend

bereits erwähnt, für die Herstellung der oligomeren und polymeren Diisocyanate

25

A) verwendet werden.

Erfnungsgemäß ist es von Vorteil, die Verbindungen A) und die Verbindungen B) so auszuwählen, daß erfungsgemäße Polyurethane resultieren, deren Weichphase eine Glasübergangstemperatur Tg <25°C aufweist.

30

Das dritte erfindungswesentliche Ausgangsprodukt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane ist mindestens eine olefinisch ungesättigte Verbindung C) mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe.

5 Zwar können erfindungsgemäß auch aromatische Verbindungen, die mindestens eine Gruppe mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung enthalten, wie beispielsweise Styrolderivate, als Verbindungen C) angewandt werden; erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Verbindungen C) keine aromatischen Gruppen enthalten.

10

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend beschriebenen, insbesondere die Hydroxylgruppe.

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Gruppen sind (Meth)acrylat-,  
15 Vinylether-, Vinylester-, Allyl-, Allylether- und/oder Allylestergruppen, bevorzugt Methacrylat-, Acrylat- und/oder Allylgruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen.

Die erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung C) enthält eine olefinisch ungesättigte Doppelbindung oder zwei oder drei olefinisch ungesättigte Doppelbindungen. In speziellen Fällen kann sie auch mehr als drei olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Erfindungsgemäß von Vorteil ist eine olefinisch ungesättigte Doppelbindung.

25 Beispiele gut geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Verbindungen C) sind demnach übliche und bekannte Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen, wie

- Allylalkohol;

30

- Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, insbesondere der Acrylsäure, die durch Veresterung aliphatischer Diole, beispielsweise der vorstehend beschriebenen niedermolekularen Diole B), mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexanacrylat oder -methacrylat; oder
- Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton, und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern.

15 Die erfindungsgemäßen Polyurethane werden vorteilhafterweise hergestellt, indem man

- (1) mindestens ein Diisocyanat A) mit mindestens einer Verbindung C) im Molverhältnis A) : C) = 1 : 1 zu einem eine Isocyanatgruppe und eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Addukt A/C) umsetzt, wonach man
- (2) das Addukt A/C) mit mindestens einer Verbindung B) in einem Molverhältnis A/C) : B) = x : 1, worin x die Anzahl der isocyanatreaktiven Gruppen in der mindestens einen Verbindung B) bedeutet, zu den erfindungsgemäßen Polyurethanen umsetzt.

Nach einer weiteren vorteilhaften Variante werden die erfindungsgemäßen Polyurethane hergestellt, indem man

(1) mindestens ein Diisocyanat A) mit mindestens einer Verbindung B) in einem Molverhältnis A) : B) = x : 1, worin x die Anzahl der isocyanatreaktiven Gruppen in der mindestens einen Verbindung B) bedeutet, zu dem Addukt A/B) mit x Isocyanatgruppen umsetzt, wonach  
5 man

(2) das Addukt A/B) mit mindestens einer Verbindung C) in einem Molverhältnis C) : A/B) = x : 1, worin x die Anzahl der Isocyanatgruppen in dem Addukt A/B) bedeutet, zu den aliphatischen Polyurethanen  
10 umsetzt.

Erfnungsgemäß ist es von Vorteil, wenn x eine Zahl, insbesondere eine ganze Zahl, von 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt 2 und 3 und insbesondere 2 ist.

15 Methodisch gesehen weisen die Verfahren keine Besonderheiten auf, sondern erfolgen nach den üblichen und bekannten Methoden der organischen Isocyanatchemie. Vorzugsweise werden die Umsetzungen unter Inertgas durchgeführt, wobei Temperaturen von 20 bis 120, vorzugsweise 30 bis 100, 20 bevorzugt 40 bis 80 und insbesondere 50 bis 70°C angewandt werden. Im allgemein empfiehlt es sich, die Umsetzungen in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch durchzuführen, das nicht isocyanataktiv ist. Beispiele für geeignete organische Lösemittel sind Ketone oder Ester wie Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Ethoxyethylpropionat. Des weiteren ist es von Vorteil, 25 übliche und bekannte Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat in wirksamen Mengen zu verwenden. Das resultierende erfungsgemäße Polyurethan kann durch Eindampfen der Lösung und/oder durch Aus- und/oder Umkristallisieren isoliert und gereinigt werden.

30 Das erfungsgemäße Polyurethan kann als Pulverlack oder zur Herstellung von Pulverlacken verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Pulverlacke auf der Basis mindestens eines erfindungsgemäßen Polyurethans sind thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar. Bei der Kombination von thermischer Härtung und Härtung mit 5 aktinischer Strahlung spricht man auch von Dual Cure.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pulverlacke kann außerordentlich breit variiert werden, was ein ganz westlicher Vorteil ist. Hierbei richtet sich die Zusammensetzung zum einen nach der Härtungsmethode oder den 10 Härtungsmethoden, die angewandt werden soll(en), und zum anderen nach dem Verwendungszweck der Pulverlacke (pigmentfreier Klarlack oder pigmenthaltiger farb- und/oder effektgebender Lack).

Beispiele geeigneter weiterer Bestandteile zu Verwendung in den 15 erfindungsgemäßen Pulverlacken sind Oligomere und/oder Polymere, die thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar sind und eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von über  $40^\circ\text{C}$  aufweisen, wie thermisch härtbare und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder 20 Acrylatcopolymere, Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe oder mit aktinischer Strahlung härtbare (meth)acrylfunktionelle 25 (Meth)Acrylatcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate.

Beispiele besonders gut geeigneter Oligomere oder Polymere, die als weitere 30 Bestandteile in den erfindungsgemäßen Pulverlacken verwendet werden können, sind die vernetzbaren Copolymerisate, wie sie in den europäischen

Patentschriften EP-A-0 650 985, EP-A-0 650 978 oder EP-A-0 650 979 beschrieben werden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Pulverlacke noch lackübliche

5 Additive enthalten. Beispiele geeigneter lacküblicher Additive zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken sind

- übliche und bekannte thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung

härtbare Reaktiverdünner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder

10 Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere, di- oder höherfunktionelle (Meth)Acrylate oder (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Polyisocyanate;

- sonstige Vernetzungsmittel wie Aminoplastharze, Anhydridgruppen

15 enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie in der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden;

25 - UV-Absorber;

- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;

30 - Radikalfänger;

- thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;
- 5 - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat;
- Entlüftungsmittel wie Diazadicycloundecan oder Benzoin;
- 10 - Photoinitiatoren wie solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbeondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide;
- 15 - Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- 20 - Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;
- 25 - transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf

Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998,  
Seiten 250 bis 252, verwiesen;

- **Flammschutzmittel;**
- 5 - Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat;
- elektrisch leitfähige Pigmente, wie Metallpigmente, Leitfähigkeitsruße, dotierte Perlglanzpigmente oder leitfähiges Bariumsulfat. Besonders gut geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind die Leitfähigkeitsruße; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Metallpigmente«, S. 381, und »Leitfähige Pigmente«, S. 354, verwiesen;
- 10 - Effektpigmente, wie Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen und handelsübliche Edelstahlbronzen, sowie nichtmetallische Effektpigmente wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen;
- 15 - anorganische farbgebende Pigmente wie Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß oder organische farbgebende Pigmente wie Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen, oder
- 20 -
- 25 -
- 30 -

organische und anorganische Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch 10 »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Diese Additive werden den erfindungsgemäßen Pulverlacken in üblichen und bekannten, wirksame Mengen zugesetzt, welche je nach Additiv bei 0,001 bis 500 15 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen an erfindungsgemäßem Polyurethan liegen können.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise 20 vorzugsweise durch Vermischen der Bestandteile in der Schmelze, durch Extrusion oder Kneten, Austragen der Schmelze aus dem Mischaggregat, Verfestigen der resultierenden homogenisierten Masse, Zerkleinern der Masse, bis die gewünschte Korngröße resultiert, sowie gegebenenfalls Sichten des resultierenden erfindungsgemäßen Pulverlacks unter Bedingungen, unter denen 25 keine vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung und/oder sonstigen Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau eintreten.

Hierbei erweist es sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Pulverlacks, daß er in Wasser dispergiert werden kann, wodurch ein erfindungsgemäßer Pulverslurry-Lack resultiert.

- 5 Auch die Applikation des erfindungsgemäßen Pulverlacks weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und Vorrichtungen beispielsweise durch elektrostatisches Versprühen, wobei auch hier Bedingungen angewandt werden, unter denen keine vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung
- 10 und/oder sonstigen Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau eintreten.

- 15 Der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack dagegen kann mit Hilfe von Verfahren und Vorrichtungen appliziert werden, wie sie üblicherweise für die Applikation von Spritzlacken angewandt werden.

- 20 Der erfindungsgemäße Pulverlack und der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack kann in den unterschiedlichsten Schichtdicken appliziert werden, so daß Beschichtungen der unterschiedlichsten Stärke, insbesondere von 10 bis 250µm, resultieren. Die Stärke der Beschichtungen richtet sich nach dem Verwendungszweck der Beschichtungen und kann daher vom Fachmann ohne weiteres eingestellt werden.

- 25 Auch die Härtung der applizierten Pulverlackschichten weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen angewandt.

- 30 So kann die Härtung mit aktinischer Strahlung mit elektromagnetischer Strahlung wie Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahe IR-Licht (NIR) oder mit Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen durchgeführt werden. Verfahren und Vorrichtungen für die Härtung mit aktinischer Strahlung sind

üblich und bekannt und werden beispielsweise in R. Holmes, »U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks«, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben.

- 5 Die thermische Härtung weist ebenfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen von Gegenständen in

- 10 Betracht, die einer Härtung der hierauf befindlichen Lackschichten unter Anwendung von Hitze und/oder aktinischer Strahlung zugänglich sind, das sind z. B. Gegenstände aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle oder mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel.
- 15 Demnach ist der erfindungsgemäße Pulverlack oder Pulverslurry-Lack, insbesondere als Klarlack, für Anwendungen in der Automobillackierung, der Lackierung von Möbeln und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Beschichtung elektrischer Bauteile, in hohem Maße geeignet. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet er sich für die
- 20 Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen, Felgen oder Wicklungen von elektrischen Motoren.

Insbesondere ist die erfindungsgemäße Klarlackierung als Überzug von

- 25 Basislacken geeignet, vorzugsweise in der Automobilindustrie. Besonders geeignet ist sie als Klarlackierung über Wasserbasislacken auf Basis von Polyester, Polyurethanharzen und Aminoplastharzen.

Die hierbei angewandten metallischen Substrate können eine Grundierung,

- 30 insbesondere eine kathodisch oder anodische abgeschiedene und thermisch gehärtete Elektrotauchlackierung aufweisen. Gegebenenfalls kann die

Elektrotauchlackierung noch mit einer Steinschlagschutzgrundierung oder einem Füller beschichtet sein.

Mit dem erfindungsgemäße Pulverlack und Pulverslurry-Lack können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die für die Beschichtung von üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung mit einem Plasma oder mit Beflammen unterzogen und/oder mit einer Hydrogrundierung aus einem Hydroprimer beschichtet werden.

Die aus den erfindungsgemäßen Pulverlacken und Pulverslurry-Lacken hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen einen hervorragenden Verlauf und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf. Sie sindwitterungsstabil und vergilben auch im tropischen Klima nicht. Sie sind daher für zahlreiche Anwendungszwecke im Innen- und Außenbereich verwendbar.

Daher weisen auch grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet sind, besondere technische und wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine lange Gebrauchsduer auf, was sie für die Anwender besonders attraktiv macht.

**Beispiele****Beispiele 1 bis 16****5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane 1 bis 16**

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane 1 bis 16 wurde zunächst ein Addukt aus Hexamethylen-diisocyanat und Hydroxyethylacrylat (Molverhältnis 1 : 1) nach der folgenden Vorschrift hergestellt:

10

1680 Gewichtsteile Hexamethylen-diisocyanat und 0,84 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat (500 ppm, bezogen auf Hexamethylen-diisocyanat) wurden unter Stickstoff in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von 30 Minuten 116

15

Gewichtsteile Hydroxyethylacrylat zugetropft. Hiernach ließ man die resultierende Reaktionsmischung während 60 Minuten bei 60°C nachreagieren. Anschließend wurde die Reaktionsmischung durch Destillation am Dünnschichtverdampfer bei 165 °C (Öltemperatur) und unter einem Druck von 2,5 mbar von monomerem Hexamethylen-diisocyanat befreit. Das resultierende

20

Addukt war ein viskoses Öl, das bei Raumtemperatur langsam kristallisierte. Sein Restmonomerengehalt lag unter 0,2 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane 1 bis 16 wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

25

0,1 Mol einer Verbindung B) (vgl. Tabelle 1) wurden in 250 ml Methylethylketon gelöst. Zu der resultierenden Lösung wurden die in der Tabelle 1 aufgeführten äquimolaren Mengen des vorstehend beschriebenen Adduktes hinzugegeben.

30

Anschließend wurden 500 ppm, bezogen auf das Addukt, an Dibutylzinndilaurat zugegeben, und die resultierende Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erwärmt. Sie wurde noch während zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt, hiernach

abgekühlt und während zwölf Stunden in einem Kühlschrank bei 3 °C gehalten. Der hierbei ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, zweimal mit jeweils 50 ml Methylethylketon gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen Polyurethane 1 bis 16 finden sich in der Tabelle 1.

5

**Tabelle 1: Ausgangsprodukte und deren Molverhältnisse sowie die Schmelzintervalle oder Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen Polyurethane**

10

Beispiel Nr.	Verbindung B)	Molverhältnis Schmelzintervall/ B) : Addukt A/C)	Schmelzpunkt (°C)
1	Ethylenglykol	1 : 2	124
2	1,2-Propandiol	1 : 2	91
3	1,3-Propandiol	1 : 2	118
4	1,3-Butandiol	1 : 2	97 bis 100
25 5	1,4-Butandiol	1 : 2	135
6	1,5-Pentandiol	1 : 2	125
7	1,6-Hexandiol	1 : 2	128
30 8	CAPA® 200	1 : 2	115

9	CAPA® 212	1 : 2	125 bis 128	
10	CAPA® 222	1 : 2	119 bis 122	
5				
11	Ethanolamin	1 : 2	128 bis 130	
12	1,4-Cyclohexandiol	1 : 2	105 bis 108	
10	13	Glycerin	1 : 3	105 bis 107
14	Mannit	1 : 6	105 bis 108	
15	15	Trimethylolethan	1 : 3	117 bis 118
16	16	Wasser	1 : 3	120 bis 125

---

CAPA® = Polycaprolactondiole der Firma Solvay Interox

20 Die erfindungsgemäßen Polyurethane 1 bis 16 waren hervorragend für die Herstellung von Pulverlacken geeignet.

**Beispiele 17 bis 21**

25 **Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane 17 bis 21**

Die erfindungsgemäßen Polyurethane 17 bis 21 wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

30 0,1 Mol mindestens einer Verbindung B) (vgl. Tabelle 2) wurden in 250 ml Méthylethylketon gelöst. Zu der Lösung wurden, bezogen auf die Menge an

Hexamethylendiisocyanat, 500 ppm Dibutylzinn-dilaurat zugegeben, wonach die resultierende Mischung auf 70°C erwärmt wurde. Anschließend wurde die in der Tabelle 2 aufgeführte äquimolare Menge an Hexamethylendiisocyanat innerhalb von 10 Minuten zugegeben, wonach die resultierende Reaktionsmischung 5 während einer Stunde bei 70°C gerührt wurde. Hiernach wurde während zehn Minuten die in der Tabelle 2 angegebene äquimolare Menge Hydroxyethylacrylat zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde nochmals während einer Stunde bei 70°C gerührt, wonach man sie abkühlen ließ und sie während zwölf Stunden in einem Kühlschrank bei 3°C hielt. Der hierbei ausgefallene Feststoff 10 wurde abgesaugt, zweimal mit jeweils 50 ml Methylethylketon gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Ausgangsprodukte, deren Molverhältnisse und die Schmelzintervalle bzw. Schmelzpunkte.

15

**Tabelle 2: Ausgangsprodukte und deren Molverhältnisse sowie die Schmelzintervalle oder Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen Polyurethane**

20	Beispiel	Verbindungen B)	Molverhältnis	Schmelzintervall/
		Nr.	B) : C) : A)	Schmelzpunkt (°C)
25	17	1,4-Butandiol	1 : 2 : 2	161
	18	CAPA® 222	1 : 2 : 2	120 bis 122
30	19	CAPA® 212		
		Ethylenglykol	(0,2 : 0,8) : 2 : 2	102
	20	Ethylenglykol	1 : 0,5 : 1,5	145 bis 150

21	1,4-Cyclohexandiol	1 : 2 : 2	180 bis 185
----	--------------------	-----------	-------------

---

5 A) = Hexamethylenediisocyanat;  
C) = Hydroxyethylacrylat;  
CAPA® = Polycaprolactondiole der Firma Solvay Interox;

Die erfindungsgemäßen Polyurethane 17 bis 21 waren hervorragend für die  
10 Herstellung von Pulverlacken geeignet.

## 5 Patentansprüche

1. Polymerisierbares olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltendes festes aliphatisches Polyurethan mit einem sehr engen Schmelzintervall im Temperaturbereich von 40 bis 200°C, herstellbar aus

10

- A) mindestens einem linearen aliphatischen Diisocyanat,
- B) mindestens einer aliphatischen Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und/oder Wasser und
- C) mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe.

2. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Schmelzintervall von 0,5 bis 10°C, insbesondere 1 bis 6°C, aufweist.

20 3. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen scharfen Schmelzpunkt aufweist.

25

4. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein sehr enges Schmelzintervall oder einen scharfen Schmelzpunkt im Temperaturbereich von 60 bis 185°C aufweist.

5. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es terminale und/oder laterale, insbesondere terminale, olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthält.

5 6. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen in (Meth)acrylat-, Vinylether-, Vinylester-, Allyl-, Allylether- und/oder Allylestergruppen, bevorzugt Methacrylat- und/oder Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, enthalten sind.

10

7. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das lineare aliphatische Diisocyanat A) ein monomeres Diisocyanat und/oder eine oligomeres oder polymeres Diisocyanat, herstellbar aus

15

A) mindestens einem linearen aliphatischen Diisocyanat und  
B) mindestens einer aliphatischen Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen,

20

darstellt.

25

8. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen um Aminogruppen, Thiolgruppen und/oder Hydroxylgruppen, bevorzugt Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, handelt.

30

9. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Verbindung B) linear ist.

10. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 9, daß die lineare aliphatische Verbindung B) ein Diamin, Triamin, Aminoalkohol mit mindestens einer Aminogruppe und mindestens einer Hydroxylgruppe, Diol, Triol, Tetrol und/oder Zuckeralkohol ist.

5

11. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als lineare aliphatische Verbindung B) ein niedermolekulares Diol, Triol oder ein Tetrol oder einen Zuckeralkohol mit einem Molekulargewicht von 62 bis 200 Dalton und/oder ein lineares aliphatisches oligomeres und/oder polymeres Polyesterdiol und/oder Polyetherdiol verwendet.

10

12. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man

15

(1) mindestens ein Diisocyanat A) mit mindestens einer Verbindung C) im Molverhältnis A) : C) = 1 : 1 zu einem eine Isocyanatgruppe und eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Addukt A/C) umsetzt, wonach man

20

(2) das Addukt A/C) mit mindestens einer Verbindung B) in einem Molverhältnis A/C) : B) = x : 1, worin x die Anzahl der isocyanatreaktiven Gruppen in der mindestens einen Verbindung B) bedeutet, zu dem aliphatischen Polyurethan umsetzt.

25

13. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man

30

(1) mindestens ein Diisocyanat A) mit mindestens einer Verbindung B) in einem Molverhältnis A) : B) = x : 1, worin x die Anzahl der isocyanatreaktiven Gruppen in der mindestens einen Verbindung

20. Der Pulverlack nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß er als Pulverslurry-Lack vorliegt.
21. Beschichtung, herstellbar aus einem Pulverlack gemäß einem der Ansprüche 17 bis 20.
22. Grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, enthaltend mindestens eine Beschichtung gemäß Anspruch 20.

20. Der Pulverlack nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß er als Pulverslurry-Lack vorliegt.
21. Beschichtung, herstellbar aus einem Pulverlack gemäß einem der 5 Ansprüche 17 bis 20.
22. Grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, 10 enthaltend mindestens eine Beschichtung gemäß Anspruch 20.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/09627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/67 C09D175/16 C08G18/73		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 14254 A (DSM) 25 March 1999 (1999-03-25) page 3, line 14 -page 7, line 5 page 17, line 20 -page 18, line 5; claims 1,4-8 ----	1-9,11
A	EP 0 924 234 A (MORTON INTERNATIONAL) 23 June 1999 (1999-06-23) page 2, line 22 -page 5, line 47; claim 3 ----	1
A	GB 2 290 793 A (CRAY VALLEY) 10 January 1996 (1996-01-10) page 2, line 13 -page 6, line 9; claims 1,2 ----	1
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  8 January 2001		Date of mailing of the International search report  17/01/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Bourgonje, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intell. Int'l Application No  
PCT/EP 00/09627

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 410 242 A (BAYER) 30 January 1991 (1991-01-30) cited in the application page 2, line 18 -page 3, line 14; claim 1; examples -----	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

**Information on patent family members**

International Application No  
PCT/EP 00/09627

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9914254	A	25-03-1999	NL	1007052 C	18-03-1999
			AU	2247199 A	05-04-1999
			CN	1270605 T	18-10-2000
			EP	1023353 A	02-08-2000
			NO	20001380 A	05-05-2000
EP 924234	A	23-06-1999	US	6028212 A	22-02-2000
			NO	985871 A	17-06-1999
GB 2290793	A	10-01-1996	AT	170882 T	15-09-1998
			DE	69504696 D	15-10-1998
			DE	69504696 T	29-04-1999
			DK	783534 T	07-06-1999
			WO	9535332 A	28-12-1995
			EP	0783534 A	16-07-1997
			ES	2122644 T	16-12-1998
			JP	10501837 T	17-02-1998
EP 410242	A	30-01-1991	DE	3924679 A	31-01-1991
			CA	2020693 A	27-01-1991
			DE	59002375 D	23-09-1993
			ES	2058696 T	01-11-1994
			JP	2888942 B	10-05-1999
			JP	3059019 A	14-03-1991
			US	5068305 A	26-11-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/09627

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G18/67 C09D175/16 C08G18/73

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 14254 A (DSM) 25. März 1999 (1999-03-25) Seite 3, Zeile 14 -Seite 7, Zeile 5 Seite 17, Zeile 20 -Seite 18, Zeile 5; Ansprüche 1,4-8 ---	1-9,11
A	EP 0 924 234 A (MORTON INTERNATIONAL) 23. Juni 1999 (1999-06-23) Seite 2, Zeile 22 -Seite 5, Zeile 47; Anspruch 3 ---	1
A	GB 2 290 793 A (CRAY VALLEY) 10. Januar 1996 (1996-01-10) Seite 2, Zeile 13 -Seite 6, Zeile 9; Ansprüche 1,2 ---	1 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*V\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
8. Januar 2001	17/01/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Bourgonje, A

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Interr. .nales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/09627

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 410 242 A (BAYER) 30. Januar 1991 (1991-01-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 18 -Seite 3, Zeile 14; Anspruch 1; Beispiele -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/09627

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9914254	A	25-03-1999	NL	1007052 C	18-03-1999
			AU	2247199 A	05-04-1999
			CN	1270605 T	18-10-2000
			EP	1023353 A	02-08-2000
			NO	20001380 A	05-05-2000
EP 924234	A	23-06-1999	US	6028212 A	22-02-2000
			NO	985871 A	17-06-1999
GB 2290793	A	10-01-1996	AT	170882 T	15-09-1998
			DE	69504696 D	15-10-1998
			DE	69504696 T	29-04-1999
			DK	783534 T	07-06-1999
			WO	9535332 A	28-12-1995
			EP	0783534 A	16-07-1997
			ES	2122644 T	16-12-1998
			JP	10501837 T	17-02-1998
EP 410242	A	30-01-1991	DE	3924679 A	31-01-1991
			CA	2020693 A	27-01-1991
			DE	59002375 D	23-09-1993
			ES	2058696 T	01-11-1994
			JP	2888942 B	10-05-1999
			JP	3059019 A	14-03-1991
			US	5068305 A	26-11-1991